

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-190038
(43)Date of publication of application : 08.07.2004

(51)Int.Cl. C08F 2/18
B01J 13/14

(21)Application number : 2004-063485 (71)Applicant : NEW INDUSTRY RESEARCH
ORGANIZATION
(22)Date of filing : 08.03.2004 (72)Inventor : OKUBO MASAYOSHI
MINAMI HIDEO

(54) HOLLOW POLYMER FINE PARTICLE AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a hollow polymer fine particle comprising a shell of single layer structure and having a high porosity and a method for producing the same by using a short process and a simple method.

SOLUTION: The method for producing the hollow polymer fine particle comprises steps in which a mixture of (i) at least one kind of crosslinkable monomer (B), (ii) an initiator (C) and (iii) a slightly water-soluble solvent (D) having low compatibility to the polymer or copolymer obtained from at least one crosslinkable monomer (B) is dispersed in an aqueous solution of a dispersion stabilizer (A) and a suspension polymerization is carried out. The hollow polymer fine particle is obtained by the method and comprises the shell and hollow part, wherein the shell has a single layer structure composed of a polymer or a copolymer of at least one crosslinkable monomer.



(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-190038

(P2004-190038A)

(43) 公開日 平成16年7月8日(2004.7.8)

(51) Int.CI.⁷C08F 2/18
B01J 13/14

F I

C08F 2/18
B01J 13/02

テーマコード(参考)

4G005
4J011

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号

特願2004-63485 (P2004-63485)

(22) 出願日

平成16年3月8日 (2004.3.8)

(62) 分割の表示

特願2000-267708 (P2000-267708)
の分割

原出願日

平成12年9月4日 (2000.9.4)

(71) 出願人 800000057

財団法人新産業創造研究機構

兵庫県神戸市中央区港島南町1丁目5-2

(74) 代理人 100065215

弁理士 三枝 英二

(74) 代理人 100076510

弁理士 掛機 悠路

(74) 代理人 100086427

弁理士 小原 健志

(74) 代理人 100099988

弁理士 斎藤 健治

(74) 代理人 100105821

弁理士 藤井 淳

最終頁に統く

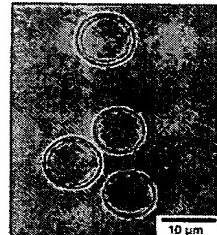
(54) 【発明の名称】中空高分子微粒子及びその製造法

(57) 【要約】

【課題】シェルが単層構造であって、空隙率の大きい中空高分子微粒子、及びこの微粒子を、短い工程で且つ簡便な方法により製造し得る方法を提供する。

【解決手段】分散安定剤(A)の水溶液中で、(i)少なくとも1種の架橋性モノマー(B)、(ii)開始剤(C)、及び(iii)少なくとも1種の架橋性モノマー(B)から得られる重合体もしくは共重合体に対して相溶性の低い水難溶性の溶媒(D)からなる混合物を分散させ、懸濁重合を行う中空高分子微粒子の製造方法。この方法により得られるシェル及び中空部からなる中空高分子微粒子であって、シェルが少なくとも1種の架橋性モノマーの重合体もしくは共重合体からなる単層構造を有する中空高分子微粒子。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

シェル及び中空部からなる中空高分子微粒子であって、シェルが少なくとも 1 種の架橋性モノマーの重合体もしくは共重合体からなる単層構造を有することを特徴とする中空高分子微粒子。

【請求項 2】

シェルの厚さが 0.01 ~ 4 μm、以下の式で示される空隙率が 50 ~ 80 % であり、平均粒子径が 0.1 ~ 30 μm である請求項 1 に記載の中空高分子微粒子。

$$\text{空隙率 (\%)} = (r_h/r_p)^3 \times 100$$

(式中、 r_h は、中空部分の半径 (シェルの内径の 1/2) であり、 r_p は、中空粒子の半径 (シェルの外径の 1/2) である。) 10

【請求項 3】

架橋性モノマーが、ジビニルベンゼン、ジビニルビフェニル、ジビニルナフタレン、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、エチレングリコールジメタクリレート及びテトラエチレングリコールジメタクリレートからなる群から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 又は 2 に記載の中空高分子微粒子。

【請求項 4】

分散安定剤 (A) の水溶液中で、(i) 少なくとも 1 種の架橋性モノマー (B)、(ii) 開始剤 (C)、及び(iii) 少なくとも 1 種の架橋性モノマー (B) から得られる重合体もしくは共重合体に対して相溶性の低い水難溶性の溶媒 (D) からなる混合物を分散させ、懸濁重合を行うことを特徴とする請求項 1 に記載の中空高分子微粒子の製造方法。 20

【請求項 5】

溶媒 (D) が、少なくとも 1 種の架橋性モノマー (B) の重合体若しくは共重合体に対して相溶性が低い性質を有し、かつ、溶媒 (D) と水間の界面張力 (γ^x) と、本発明製造方法の条件下で架橋性モノマー (B) を溶媒 (D) に溶解してなる溶液を懸濁重合に供して得られるポリマー吸着表面と水間の界面張力 (γ^p) (mN/m)との関係において、 $\gamma^x \geq \gamma^p$ のような条件が成立する溶媒である請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

架橋性モノマーが、ジビニルベンゼン、ジビニルビフェニル、ジビニルナフタレン、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、エチレングリコールジメタクリレート及びテトラエチレングリコールジメタクリレートからなる群から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 4 又は 5 に記載の方法。 30

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、中空高分子微粒子、より詳しくは、シェルが架橋され、空隙率が大きい中空高分子微粒子、及びその製法に関するものである。

【背景技術】**【0002】**

従来から、塗料、紙塗工用組成物等のコーティング剤には、隠蔽性を付与する目的で、炭酸カルシウムやクレー等の無機質粒子が添加されている。 40

【0003】

しかし、これら無機質粒子はその重量が重いため、最近では、この無機質粒子に代えて、中空重合体粒子が使用されるようになってきた。この中空重合体粒子は、中空であるため軽量であり、またこの中空内で光が乱反射するため隠蔽性、白色度、光沢などの光学的性質に優れ、更に、中空部が存在するために断熱効果をも有している。

【0004】

従来、中空高分子微粒子の製造法として、以下に示す 2 種類の製法が知られている。一つの方法は、特許文献 1 に記載の方法である。この方法は、a)カルボキシル基含有単量体 20 ~ 60 重量 % 及びこれと共に重合可能なコモノマー 80 ~ 40 重量 %との共重合体から 50

なる中心層重合体、b)カルボキシル基含有単量体1～12重量%及びこれと共に重合可能なコモノマー99～88重量%との共重合体からなる中間層重合体、及びカルボキシル基を含まない単量体の重合体からなる表面層重合体からなる少なくとも3層構造を有する重合体粒子を含有するラテックスに、塩基を添加して該ラテックスのpHを8以上とし、次いで、酸を添加して該ラテックスのpHを7以下とする方法である。

【0005】

また、他の方法は、特許文献2に記載の方法である。この方法は、下記の親水性有機溶媒(f)に下記の(a)～(e)を分散させて分散系を調製する工程と、上記分散系を構成する(a)～(e)のうち上記の水不溶性単量体(a)、水不溶性有機溶媒(c)、油溶性重合開始剤(e)の溶解度を低下させることにより上記の種重合体粒子(b)に上記の水不溶性単量体(a)、水不溶性有機溶媒(c)、油溶性重合開始剤(e)を吸収させる工程と、上記の種重合体粒子(b)中で上記の水不溶性単量体(a)を選択的に重合させる工程とを備えたことを特徴とする中空重合体粒子の製法である：(a)重合性反応基を2個以上有する単量体を含有する水不溶性単量体、(b)上記水不溶性単量体(a)に溶解しないしこれを吸収して膨潤する種重合体粒子、(c)上記水不溶性単量体(a)から形成される重合体および上記種重合体粒子(b)を溶解しないしこれを膨潤させる水不溶性有機溶媒、(d)分散安定剤、(e)油溶性重合開始剤、(f)上記水不溶性単量体(a)を溶解し、且つこの単量体から形成される重合体および上記種重合体粒子(b)を溶解しない親水性有機溶媒。

【0006】

この従来法においては、まず、いわゆる動的膨潤法を利用して、例えばポリスチレン粒子等の種重合体粒子(b)中に、ジビニルベンゼン等の単量体(a)、トルエン等の水不溶性有機溶媒(c)、及びアゾビスイソブチロニトリル等の油溶性重合開始剤(e)を吸収させることにより、該種重合体粒子(b)を膨潤ないし溶解させる。

【0007】

これにより、上記水不溶性有機溶媒(c)が種重合体粒子(b)を溶解するため、この種重合体粒子(b)の溶解物、上記単量体(a)、水不溶性有機溶媒(c)及び油溶性重合開始剤(e)が混在した液滴が得られる。この状態で昇温すると、油溶性重合開始剤(e)が存在するので、上記液滴内の単量体(a)が重合(シード重合)し、単量体(a)の重合皮膜からなるシェルを形成し、その内部には水不溶性有機溶媒(c)に溶解した種重合体(b)が存在する。こうして得られた粒子を乾燥すると、コア部の水不溶性有機溶媒(c)が揮発し、種重合体(b)は、単量体(a)の重合皮膜からなるシェルの内側に付着して、第2のシェルを構成する。その結果、2層構造のシェルを有する中空高分子微粒子が得られる。

【特許文献1】特開平6-248012号

【特許文献2】特開平8-20604号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

上記特許文献1に記載の方法では、上記のように、中心層重合体を形成する工程、中間層重合体を形成する工程、表面層重合体を形成する工程の少なくとも3工程を要して少なくとも3層構造の重合体粒子を含有するラテックスを調製し、更に該ラテックスを、塩基処理する工程及び酸処理する工程を行うという煩雑で多数の工程を必要とする点において、尚改良の余地が大きい。また、この方法により製造される微粒子は、該公報の実施例では殻厚30～45nmの3層構造の殻を有する中空粒子を得ているが、元来、少なくとも3層以上の積層構造を有する重合体粒子をまず調製しなければならないという問題点がある。

【0009】

一方、上記特許文献2に記載の方法においても、前記親水性有機溶媒(f)に前記(a)～(e)を分散させて分散系を調製する工程、動的膨潤法による種重合体粒子(b)を

10

20

30

40

50

膨潤させる工程、及び引き続くシード重合工程の3工程を必要とし、しかも、前記種重合体粒子（b）をはじめとする各種の原料や溶媒を必要とする点で尚改良の余地がある。

【0010】

特に、種重合体粒子（b）の使用は必須であり、例えば、コロイド・アンド・ポリマー・サイエンス(Colloid & Polymer Science)第276巻第7号(1998)第638~642頁の例えば第638頁のアブストラクト欄には、上記動的膨潤法を用いる場合、種重合体（b）（ポリスチレン）が存在しないと、中空高分子微粒子が製造できない旨記載されている。

【0011】

また、上記特許文献2の方法により得られる中空高分子微粒子は、そのシェルが、上記单量体（a）の重合皮膜と該皮膜の内側に形成された種重合体（b）由来の皮膜との2層構造となっているので、合成行程も煩雑である。特に、合成は、種重合体の合成を予め行った後、モノマーと混合した後分散させ、重合を行うという段階を経なければならない。

【0012】

また、中空高分子微粒子は、空隙率が高いことが望まれる場合がある。

【0013】

従って、本発明の目的は、シェルが単層構造であって、空隙率の大きい中空高分子微粒子を提供することにある。

【0014】

また、本発明の他の目的は、かかる中空高分子微粒子を、短い工程で且つ簡便な方法により製造し得る方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を行い、特に上記特許文献2の方法を改良する観点から検討を重ねた。その結果、驚くべきことに、従来必須とされていた上記種重合体粒子（b）を使用しなくとも、分散安定剤（A）の水溶液中で、架橋性モノマー（B）（又は架橋性モノマー（B）と単官能性モノマー（B'）との混合物）、開始剤（C）及び特定の溶媒（D）からなる混合物を分散させ、懸濁重合反応に供するという、簡単な工程で中空高分子微粒子を製造できるということを見出した。

【0016】

更に、本発明者らは、上記方法で得られる中空高分子微粒子は、そのシェルが上記架橋性モノマー（B）の重合皮膜又は架橋性モノマー（B）と単官能性モノマー（B'）との混合物の共重合皮膜からなる単層構造であり、空隙率も大きいことを見出した。

【0017】

本発明は、これら知見に基づき、更に検討を加えて完成されたものであって、次の発明を提供するものである。

【0018】

項1 シェル及び中空部からなる中空高分子微粒子であって、シェルが少なくとも1種の架橋性モノマーの重合体若しくは共重合体、又は、少なくとも1種の架橋性モノマーと少なくとも1種の単官能性モノマーとの共重合体からなる単層構造を有することを特徴とする中空高分子微粒子。

【0019】

項2 シェルの厚さが0.01~4μm、空隙率が50~80%であり、平均粒子径が0.1~30μmである上記項1に記載の中空高分子微粒子。

【0020】

項3 シェルが、少なくとも1種の架橋性モノマー10~100重量%と単官能性モノマー90~0重量%との重合体又は共重合体からなる上記項1又は2に記載の中空高分子微粒子。

【0021】

項4 シェルが、少なくとも1種の架橋性モノマーの重合体若しくは共重合体からなる

10

20

30

40

50

上記項1～3のいずれかに記載の中空高分子微粒子。

【0022】

項5 架橋性モノマーが、重合性2重結合を2個以上有する多官能性モノマーの少なくとも1種（特に、ジビニルベンゼン、ジビニルビフェニル、ジビニルナフタレン、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、エチレンギリコールジメタクリレート及びテトラエチレンギリコールジメタクリレートからなる群から選ばれる少なくとも1種）であり、単官能性モノマーが、モノビニル芳香族单量体、アクリル系单量体、ビニルエステル系单量体、ビニルエーテル系单量体、モノオレフィン系单量体、ハロゲン化オレフィン系单量体及びジオレフィンからなる群から選ばれる少なくとも1種である上記項1～3のいずれかに記載の中空高分子微粒子。

10

【0023】

項6 分散安定剤(A)の水溶液中で、(i)少なくとも1種の架橋性モノマー(B)、又は、少なくとも1種の架橋性モノマー(B)と少なくとも1種の単官能性モノマー(B')との混合物、(ii)開始剤(C)及び(iii)少なくとも1種の架橋性モノマー(B)の重合体若しくは共重合体、又は、少なくとも1種の架橋性モノマー(B)と少なくとも1種の単官能性モノマー(B')との共重合体に対して相溶性の低い水難溶性の溶媒(D)からなる混合物を分散させ、懸濁重合を行うことを特徴とする上記項1に記載の中空高分子微粒子の製造方法。

【0024】

項7 溶媒(D)が、少なくとも1種の架橋性モノマー(B)の重合体若しくは共重合体又は少なくとも1種の架橋性モノマー(B)と少なくとも1種の単官能性モノマー(B')との共重合体に対して相溶性が低い性質を有し、かつ、溶媒(D)と水間の界面張力(γ^x)と、架橋性モノマー(B)を溶媒(D)に溶解してなる溶液又は架橋性モノマー(B)と単官能性モノマー(B')との混合物を溶媒(D)に溶解してなる溶液を懸濁重合に供して得られるポリマー吸着表面と水間の界面張力(γ^p)(mN/m)との関係において、 $\gamma^x \geq \gamma^p$ のような条件が成立する溶媒である上記項6に記載の製造方法。

20

【0025】

項8 分散安定剤(A)が、高分子分散安定剤（特に、ポリビニルアルコール）であり、架橋性モノマー(B)が、重合性2重結合を2個以上有する多官能性モノマーの少なくとも1種（特に、ジビニルベンゼン、ジビニルビフェニル、ジビニルナフタレン、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、エチレンギリコールジメタクリレート及びテトラエチレンギリコールジメタクリレートからなる群から選ばれる少なくとも1種）であり、単官能性モノマー(B')が、モノビニル芳香族单量体、アクリル系单量体、ビニルエステル系单量体、ビニルエーテル系单量体、モノオレフィン系单量体、ハロゲン化オレフィン系单量体及びジオレフィンからなる群から選ばれる少なくとも1種であり、開始剤(C)が、单量体に可溶なものであって、アゾビスイソブチロニトリル、クメンヒドロペルオキシド、t-ブチルヒドロペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジ-t-ブチルペルオキシド、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等から選ばれる少なくとも1種の開始剤であるか、または、光重合開始剤であり、溶媒(D)が、炭素数8～18（特に12～18）の飽和炭化水素であることを特徴とする上記項6又は7に記載の製造方法。

30

【発明の効果】

【0026】

本発明の中空高分子微粒子は、有機白色顔料として、或いは紙の塗工剤中に添加するポリマーピグメントとして、或いはマイクロカプセル担体として使用できる。

【0027】

特に、本発明の中空高分子微粒子は、粒径が大きくかつ空隙率が大きいため、その中空部に多くの空気を含有することができ、この結果、断熱性や遮音性等の特性を付与することも可能となる。

【0028】

さらに、本発明により得られる中空重合体粒子は、空隙率が大きくその皮膜が薄いため

40

50

、低分子量物質を粒子内部から外部へ拡散させる機能も有する。したがって、この発明により得られる中空重合体粒子は、ドラッグデリバリーシステムや、香料等を封入したマイクロカプセルとして使用することも可能である。

【0029】

また、本発明の製法は、アルカリ処理等を必要としないため、得られる中空重合体粒子は、耐アルカリ性等の特性も優れている。

【0030】

更に、本発明の中空重合体粒子の製法は、特殊な設備や装置を必要とせず、低コストで簡単に行うことができ、高性能の中空高分子粒子を簡便に提供することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0031】

以下、まず、本発明の製造法について説明し、次いで、本発明の中空高分子微粒子について説明する。

【0032】

本発明の中空高分子微粒子の製造法は、前記のように、分散安定剤(A)の水溶液中で、(i)少なくとも1種の架橋性モノマー(B)、又は、少なくとも1種の架橋性モノマー(B)と少なくとも1種の単官能性モノマー(B')との混合物、(ii)開始剤(C)及び(iii)少なくとも1種の架橋性モノマー(B)の重合体若しくは共重合体又は少なくとも1種の架橋性モノマー(B)と少なくとも1種の単官能性モノマー(B')との共重合体に対して相溶性の低い水難溶性の溶媒(D)からなる混合物を分散させ、懸濁重合反応を行う方法である。

分散安定剤(A)

本発明で使用する分散安定剤(A)は、上記架橋性モノマー(B)（又は架橋性モノマー(B)と単官能性モノマー(B')との混合物）、開始剤(C)及び溶媒(D)からなる混合物を水中に分散して形成した液滴が合一しないようにする作用を有するものが広い範囲から使用でき、例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロース、ポリアクリル酸、ポリアクリルイミド、ポリエチレンオキシド、ポリ(ハイドロオキシステアリン酸-g-メタクリル酸メチル-c o-メタクリル酸)共重合体等の高分子分散安定剤、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、両性界面活性剤等が挙げられる。このなかでも、ポリビニルアルコール等の高分子分散安定剤が好ましい。

【0033】

これら分散安定剤(A)の使用量は、広い範囲から選択できるが、一般には、架橋性モノマー(B)又は架橋性モノマー(B)と単官能性モノマー(B')との混合物+開始剤(C)+溶媒(D)の合計1重量部に対して、0.001~1重量部、特に0.01~0.1重量部とするのが好ましい。

【0034】

また、分散安定剤(A)の水溶液において、分散安定剤(A)の濃度は上記液滴が合一しないような濃度となるように適宜選択すればよい。一般には、分散安定剤水溶液の濃度は、0.001~10重量%、特に0.1~0.5重量%の範囲に調整するのが好ましい。

架橋性モノマー(B)及び単官能性モノマー(B')

架橋性モノマー(B)としては、重合性反応基、特に重合性2重結合を2個以上（特に、2~4個）有する多官能性モノマーが例示でき、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルビフェニル、ジビニルナフタレン、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、エチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレートが挙げられる。これらは単独であるいは2種以上を混合して使用できる。

【0035】

また、架橋性モノマー(B)は、本発明の効果を阻害しない範囲で、重合性反応基を1個有する単官能性モノマー(B')と併用してもよい。かかる単官能性モノマー(B')としては、例えば、モノビニル芳香族单量体、アクリル系单量体、ビニルエステル系单量体、ビニルエーテル系单量体、モノオレフィン系单量体、ハロゲン化オレフィン系单量体

10

20

30

40

50

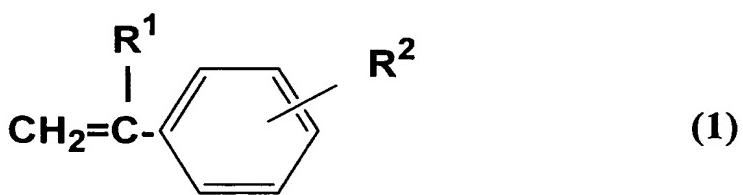
、ジオレフィン等が挙げられる。これらは単独であるいは2種以上を混合して使用できる

[0 0 3 6]

上記モノビニル芳香族単量体としては、下記一般式（1）で表されるモノビニル芳香族炭化水素、低級アルキル基で置換されていてもよいビニルビフェニル、低級アルキル基で置換されていてもよいビニルナフタレン等が挙げられる。

〔0037〕

【化 1】



[式中、R¹は、水素原子、低級アルキル基又はハロゲン原子であり、R²は、水素原子、低級アルキル基、ハロゲン原子、-SO₃Na基、低級アルコキシ基、アミノ基又はカルボキシル基を示す。]

上記一般式(1)において、 R^1 は、水素原子、メチル基又は塩素原子が好ましく、 R^2 は、水素原子、塩素原子、メチル基又は $-SO_3Na$ 基であるのが好ましい。

〔 0 0 3 8 〕

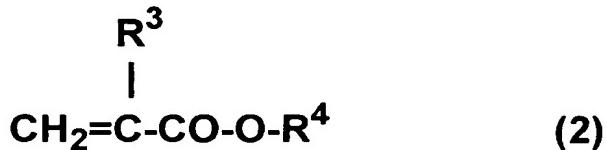
上記一般式(1)で示されるモノビニル芳香族炭化水素の具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、 α -クロロスチレン、 α -クロロスチレン、 m -クロロスチレン、 p -クロロスチレン、スチレンスルホン酸ナトリウム等があげられる。更に、低級アルキル基で置換されていてもよいビニルビフェニル、低級アルキル基で置換されていてもよいビニルナフタレンとしては、ビニルビフェニル、メチル基、エチル基等の低級アルキル基で置換されているビニルビフェニル、ビニルナフタレン、メチル基、エチル基等の低級アルキル基で置換されているビニルナフタレン等を例示できる。これらモノビニル芳香族単量体は、単独であるいは2種類以上併用することができる。

[0 0 3 9]

また、上記アクリル系単量体としては、下記の一般式(2)で表されるアクリル系単量体が挙げられる。

[0 0 4 0]

【化 2】



[式中、R³は、水素原子又は低級アルキル基を示し、R⁴は、水素原子、炭素数1～12のアルキル基、フェニル基、炭素数1～6のヒドロキシアルキル基、低級アミノアルキル基又はジ(C1-C4アルキル)アミノ-(C1-C4)アルキル基を示す。]

一般式(2)において、 R^3 は、水素原子又はメチル基であるのが好ましく、 R^4 は、水素原子、炭素数1～8のアルキル基、フェニル基、低級ヒドロキシアルキル基、低級アミノ

アルキル基が好ましい。

【0041】

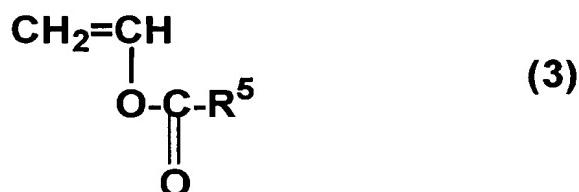
上記アクリル系单量体の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルエキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸 β -ヒドロキシエチル、アクリル酸 γ -ヒドロキシブチル、アクリル酸 δ -ヒドロキシブチル、メタクリル酸 β -ヒドロキシエチル、アクリル酸 γ -アミノプロピル、アクリル酸 γ -N,N-ジエチルアミノプロピル等が挙げられる。

【0042】

上記ビニルエステル系单量体としては、下記の一般式(3)で表されるものが挙げられる。

【0043】

【化3】



10

20

[式中、R⁵は水素原子又は低級アルキル基を示す。]

上記ビニルエステル系单量体の具体例としては、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等が挙げられる。

【0044】

上記ビニルエーテル系单量体としては、下記の一般式(4)で表されるビニルエーテル系单量体が挙げられる。

【0045】

【化4】

30



40

[R⁶は、炭素数1~12のアルキル基、フェニル基又はシクロヘキシル基を示す。]

上記ビニルエーテル系单量体の具体例としては、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルn-ブチルエーテル、ビニルフェニルエーテル、ビニルシクロヘキシルエーテル等が挙げられる。

【0046】

上記モノオレフィン系单量体としては、下記の一般式(5)で表されるものが挙げられる。

【0047】

【化5】



[式中、R⁷及びR⁸は、水素原子又は低級アルキル基であり、それぞれ異なっていても同一でもよい。]

上記モノオレフィン系单量体の具体例としては、エチレン、プロピレン、ブテンー1、ペントンー1、4-メチルペントンー1等が挙げられる。

【0048】

上記ハロゲン化オレフィン系单量体としては、例えば、塩化ビニル、塩化ビニリデンをあげることができる。

【0049】

さらに、ジオレフィン類である、ブタジエン、イソプレン、クロロブレン等も单官能性单量体に含めることができる。

【0050】

そして、上記架橋性モノマー（B）とその他の单官能性モノマー（B'）との好適な組合わせとしては、单官能性モノマー（B'）として、スチレン単独、アクリル酸エステル単独、メタクリル酸エステル単独、スチレンとアクリル酸エステル、スチレンとメタクリル酸エステル、アクリル酸エステルとメタクリル酸エステル、スチレンとアクリル酸エステルとメタクリル酸エステルと、架橋性モノマー（B）としてジビニルベンゼンの組合わせが挙げられる。

【0051】

上記单官能性モノマー（B'）を併用する場合、架橋性モノマー（B）、即ち、重合性官能基を2個以上有する多官能性单量体の含有割合は、单官能性モノマー（B'）と架橋性モノマー（B）との合計量に対して、架橋性モノマー（B）が10重量%以上、特に30重量%以上であるのが好ましい。

【0052】

これらモノマーを重合させて得られるシェルは、上記少なくとも1種の架橋性モノマー（B）10～100重量%、特に30～100重量%及び上記少なくとも1種の单官能性モノマー（B'）90～0重量%、特に70～0重量%からなる重合体又は共重合体から構成される。

【0053】

上記架橋性モノマー（B）の使用量又は架橋性モノマー（B）と上記单官能性モノマー（B'）との混合物の使用量は、目的とする中空高分子微粒子の粒子径、シェルの厚さ等に応じて適宜選択できるが、一般には、前記溶媒（D）1重量部に対して0.1～2重量部、特に0.5～1重量部とするのが好ましい。

【0054】

開始剤（C）本発明で使用する開始剤（C）は、上記液滴中で、架橋性モノマー（B）又は架橋性モノマー（B）と上記单官能性モノマー（B'）との混合物の重合を開始させるものであり、油溶性の重合開始剤が広く使用できる。例えば、ラジカル重合開始剤であるアゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物や、クメンヒドロペルオキシド、t-ブチルヒドロペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジ-t-ブチルペルオキシド、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等の過酸化物等の单量体に可溶なものが挙げられる。また、紫外線等の光により重合開始する光重合開始剤を用いてもよい。このような光重合開始剤としては、油溶性であれば、特に制限されるものではなく、従来から使用されているものが挙げられる。

10

20

30

40

50

【0055】

上記開始剤(C)の使用量は、架橋性モノマー(B)1重量部又は架橋性モノマー(B')と単官能性モノマー(B')との混合物1重量部に対して、0.005~0.1重量部、特に0.01~0.05重量部とするのが好ましい。

溶媒(D)

本発明で使用する溶媒(D)は、上記架橋性モノマー(B)又は架橋性モノマー(B')と単官能性モノマー(B')との混合物、及び重合開始剤(C)を溶解するが、少なくとも1種の架橋性モノマー(B)から得られる重合体若しくは共重合体又は少なくとも1種の架橋性モノマー(B)と少なくとも1種の単官能性モノマー(B')との共重合体に対する相溶性が低く、これら重合体又は共重合体の相分離を促進し、且つ、架橋性モノマー(B)の重合被膜又は架橋性モノマー(B)と単官能性モノマー(B')との混合物の重合皮膜の形成を妨げないものであれば、各種の有機溶媒が使用できる。
10

【0056】

上記溶媒(D)としては、例えば、炭素数8~18、特に炭素数12~18の飽和炭化水素類等が例示できる。特に好ましい溶媒(D)としては、ヘキサデカンが挙げられる。

【0057】

本発明では、上記溶媒(D)としては、上記炭化水素類に限定されず、少なくとも1種の架橋性モノマー(B)の重合体若しくは共重合体又は少なくとも1種の架橋性モノマー(B)と少なくとも1種の単官能性モノマー(B')との共重合体に対して相溶性が低い性質を有し、かつ、溶媒(D)と水間の界面張力(γ^x)と、本発明製造方法の条件下で架橋性モノマー(B)を溶媒(D)に溶解してなる溶液又は架橋性モノマー(B)と単官能性モノマー(B')との混合物を溶媒(D)に溶解してなる溶液を懸濁重合に供して得られるポリマー吸着表面と水間の界面張力(γ^p)(mN/m)との関係において、 $\gamma^x \geq \gamma^p$ のような条件が成立する溶媒が広く使用できる。
20

【0058】

上記溶媒(D)の使用量は、広い範囲から適宜選択できるが、一般には、モノマー(即ち、架橋性モノマー(B)、又は架橋性モノマー(B)と単官能性モノマー(B')との混合物)1重量部に対して、1~5重量部、特に1~2重量部とするのが好ましい。

分散工程

本発明では、上記分散安定剤(A)の水溶液中に、架橋性モノマー(B)(又は架橋性モノマー(B)と前記単官能性モノマー(B')との混合物)、開始剤(C)及び前記溶媒(D)を前記使用割合で含有する混合物を分散させ、懸濁重合を行なう。
30

【0059】

架橋性モノマー(B)(又は架橋性モノマー(B)と前記単官能性モノマー(B')との混合物)、開始剤(C)及び前記溶媒(D)の混合物は、均一溶液となっているのが好ましく、これら3成分を混合することにより形成される。混合時の温度としては特に限定はなく、例えば、0~30℃程度で混合すればよい。

【0060】

こうして得られた架橋性モノマー(B)(又は架橋性モノマー(B)と前記単官能性モノマー(B')との混合物)、開始剤(C)及び前記溶媒(D)の均一溶液を、次いで、上記分散安定剤(A)の水溶液中で分散させる。
40

【0061】

該均一溶液は、分散安定剤(A)の水溶液100重量部当たり、1~50重量部、特に3~20重量部となるような量で使用するのが好ましいが、特にこの範囲に限定されるものではない。

【0062】

分散方法としては、ホモジナイザーや膜乳化法など機械的せん断力による分散方法等の公知の方法が種々採用できる。分散の際の温度条件は、使用開始剤の分解に影響する温度以下であれば限定されるものではないが、通常は、室温付近以下、特に0~30℃程度であるのが好ましい。
50

【0063】

上記分散方法では、架橋性モノマー(B)（又は架橋性モノマー(B)と前記単官能性モノマー(B')との混合物）、開始剤(C)及び前記溶媒(D)の均一溶液が分散されて形成される液滴の大きさは单分散ではなく、一般に種々の異なる粒子径の液滴が混在したものとなる。従って、最終的に得られる中空高分子微粒子も異なる粒子径を有する。

【0064】

一方、分散方法を選択することにより、液滴の大きさを均一にして、单分散の液滴を得ることもできる。そのような单分散液滴を得る方法としては、例えば、多孔質ガラス(SPG)を利用した膜乳化法による单分散液滴を作製する方法を挙げることができる。このような粒子径が均一に揃った单分散の液滴を調製した場合は、最終的に得られる中空高分子微粒子も粒子径が均一に揃った单分散となる。10

【0065】

いずれの場合も、上記液滴の平均粒子径は、所望とする中空高分子微粒子の平均粒子径に応じて適宜決定すればよいが、一般には $0.1\sim30\mu m$ 、特に $0.5\sim10\mu m$ とするのが好ましい。

懸濁重合

こうして得られた架橋性モノマー(B)（又は架橋性モノマー(B)と前記単官能性モノマー(B')との混合物）、開始剤(C)及び前記溶媒(D)の均一混合物が分散された分散安定剤(A)の水溶液を、懸濁重合に供するには、該水溶液を攪拌しながら加熱すればよい。20

【0066】

加熱温度としては、架橋性モノマー(B)（又は架橋性モノマー(B)と前記単官能性モノマー(B')との混合物）、開始剤(C)及び前記溶媒(D)の均一混合物の液滴中で、架橋性モノマー(B)（又は架橋性モノマー(B)と前記単官能性モノマー(B')との混合物）が開始剤(C)により重合開始されるに足りる温度であれば特に限定されないが、一般には、 $30\sim90^\circ C$ 、特に $50\sim70^\circ C$ が好ましい。

【0067】

懸濁重合は、所望の中空高分子微粒子が得られるまで行う。懸濁重合に要する時間は、使用する架橋性モノマー(B)（又は架橋性モノマー(B)と前記単官能性モノマー(B')との混合物）、開始剤(C)及び前記溶媒(D)の種類等により変動するが、一般には $3\sim24$ 時間程度である。30

【0068】

また、懸濁重合に際しては、窒素ガス、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で行うのが好ましい。

【0069】

こうして懸濁重合を行うことにより、架橋性モノマー(B)（又は架橋性モノマー(B)と前記単官能性モノマー(B')との混合物）、開始剤(C)及び前記溶媒(D)の均一混合物の液滴中で、架橋性モノマー(B)（又は架橋性モノマー(B)と前記単官能性モノマー(B')との混合物）が重合する。得られた架橋性モノマー(B)（又は架橋性モノマー(B)と前記単官能性モノマー(B')との混合物）の重合体は、溶媒(D)の存在により、相分離が促進され、その結果、单層構造のシェル、即ち、架橋性モノマー(B)の重合体（又は架橋性モノマー(B)と前記単官能性モノマー(B')との共重合体）のみからなるシェルが形成される。一方、コア部には、溶媒(D)が内包された状態となる。40

【0070】

このようにして得られた中空高分子微粒子は、分散液（サスペンション）のままで使用してもよく、また、濾過し必要に応じて水洗した後、粉体の形態で、各種用途に供することができる。さらに、サスペンションや粉体の形態の中空重合体粒子を、温度 $20\sim30^\circ C$ 、圧力 $1\sim100000 Pa$ 程度の条件下で乾燥する方法、自然蒸発、減圧処理等により、中空部に存在する溶媒(D)を除去した形態で各種用途に供することもできる。50

【0071】

なお、本発明において、中空高分子微粒子の中空とは、中空部に空気が存在する場合だけでなく、上記溶媒（D）等が中空部に存在している場合も含む趣旨である。これは、中空部に溶媒等が存在しても、ポリマーピグメントとしての隠蔽性付与効果や光沢性付与効果を有するからである。

本発明の中空高分子微粒子

本発明の方法により得られる中空高分子微粒子は、既述のように、そのシェルが、実質上架橋性モノマー（B）の重合体（又は架橋性モノマー（B）と前記単官能性モノマー（B'）との共重合体）からなる単層構造であり、この点において、前記従来法により得られる3層構造又は2層構造の中空高分子微粒子とは大きく異なっている。

10

【0072】

シェルを構成するポリマーは、上記少なくとも1種の架橋性モノマー（B）10～100重量%、特に30～100重量%及び上記少なくとも1種の単官能性モノマー（B'）90～0重量%、特に70～0重量%からなる重合体又は共重合体であるのが好ましい。また、シェルを構成するポリマーは、上記少なくとも1種の架橋性モノマー（B）の重合体若しくは共重合体であってもよい。

【0073】

本発明では、架橋性モノマー（B）の使用量等にもよるが、一般にシェルが強固で、空隙率が大きいという特徴を有する。典型的には、本発明の中空高分子微粒子のシェルの厚さは、0.01～4μm、特に0.05～1μmである。また、空隙率は、50～80%、特に60～70%である。

20

【0074】

ここで、本明細書において、「空隙率」は、下記の式に従い算出されるものである。

【0075】

空隙率（%） = $(rh/rp)^3 \times 100$ (式中、rhは、中空粒子の半径（シェルの外径の1/2）であり、rpは、中空部分の半径（シェルの内径の1/2）である。)

また、本発明の中空高分子微粒子の粒子径は、前記液滴の大きさを変化させることにより調節することが出来るが、一般には、本発明の中空高分子微粒子の平均粒子径は、0.1～30μm、特に0.5～10μmの範囲にあるのが好ましい。この場合の中空高分子微粒子の粒子径は、電子顕微鏡あるいは光学顕微鏡により測定した場合の粒子径である。

30

【0076】

また、既述のように、前記懸濁重合の前に粒子径の揃った单分散の液滴を調整すると、得られる本発明の中空高分子微粒子も粒子径の揃った单分散となる。

実施例

つぎに、実施例及び比較例を掲げて本発明をより詳しく説明する。これら実施例は本発明の理解を容易にするためのものであって、本発明を限定するものではなく、種々の変更が可能である。

【実施例1】

【0077】

(a)分散安定剤（A）としてポリビニルアルコール（重合度1700、ケン化度88%）50mgを水に溶解させて得た水溶液15gに、架橋性モノマー（B）としてジビニルベンゼン250mg、開始剤（C）として過酸化ベンゾイル5mg、溶媒（D）としてヘキサデカン250mgを均一混合してなる溶液を懸濁させた。

40

【0078】

懸濁の方法は、装置としてホモジナイザーを用い、攪拌速度1000rpm、室温下の条件下で行った。得られた懸濁液の液滴は、平均粒子径が10μm程度のものであった。

【0079】

(b)次いで、懸濁液を窒素ガス雰囲気下で、攪拌しながら70℃で加熱し、24時間懸濁重合させた。

【0080】

50

得られた分散液を顕微鏡観察したところ、平均粒子径約 $10\mu\text{m}$ の真球状の中空高分子微粒子が得られていた。コア部には、ヘキサデカンが内包されていた。シェルの厚さは、約 $1\mu\text{m}$ であり、空隙率は約60%であった。こうして得られた中空高分子微粒子の顕微鏡写真を図1に示す。

【0081】

(c)上記で得られた分散液を濾紙を用いて濾過し、中空高分子微粒子を単離し、温度約70°C、圧力約100000Pa（大気圧下）の条件下で乾燥することにより、コア部のヘキサデカンが蒸発し、内部に空気を内包した中空の高分子微粒子が得られた。

【0082】

得られた中空高分子微粒子を顕微鏡観察したところ、平均粒子径約 $10\mu\text{m}$ の真球状の中空高分子微粒子が得られていた。コア部には、空気が内包されていた。シェルの厚さは、約 $1\mu\text{m}$ であった。空隙率は、約60%であった。

10

【実施例2】

【0083】

(a)分散安定剤(A)としてポリビニルアルコール（重合度1700、ケン化度88%）50mgを水に溶解させて得た水溶液15gに、架橋性モノマー(B)と单官能性モノマー'(B')との混合物として、ジビニルビフェニル51.7重量%、エチルビニルビフェニル23.6重量%、メチルビニルビフェニル6.2重量%、ビニルビフェニル5.8重量%及びその他非重合性成分（ジエチルビフェニル、エチルビフェニル等）12.7重量%からなる混合物250mg、開始剤(C)として過酸化ベンゾイル5mg、溶媒(D)としてヘキサデカン250mgを均一混合してなる溶液を懸濁させた。

20

【0084】

懸濁の方法は、装置としてホモジナイザーを用い、攪拌速度1000rpm、室温下の条件下で行った。得られた懸濁液の液滴は、平均粒子径が $10\mu\text{m}$ 程度のものであった。

【0085】

(b)次いで、懸濁液を窒素ガス霧囲気下で、攪拌しながら70°Cで加熱し、24時間懸濁重合させた。

【0086】

得られた分散液を顕微鏡観察したところ、平均粒子径約 $10\mu\text{m}$ の真球状の中空高分子微粒子が得られていた。コア部には、ヘキサデカンが内包されていた。シェルの厚さは、約 $1\mu\text{m}$ であり、空隙率は約60%であった。こうして得られた中空高分子微粒子の顕微鏡写真を図2に示す。

30

【0087】

(c)上記で得られた分散液を濾紙を用いて濾過し、中空高分子微粒子を単離し、温度約70°C、圧力約100000Pa（大気圧下）の条件下で乾燥することにより、コア部のヘキサデカンが蒸発し、内部に空気を内包した中空の高分子微粒子が得られた。

【0088】

得られた中空高分子微粒子を顕微鏡観察したところ、平均粒子径約 $10\mu\text{m}$ の真球状の中空高分子微粒子が得られていた。コア部には、空気が内包されていた。シェルの厚さは、約 $1\mu\text{m}$ であった。空隙率は、約60%であった。

40

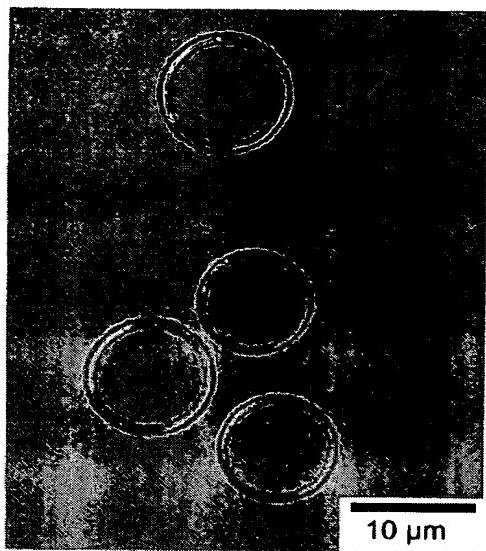
【図面の簡単な説明】

【0089】

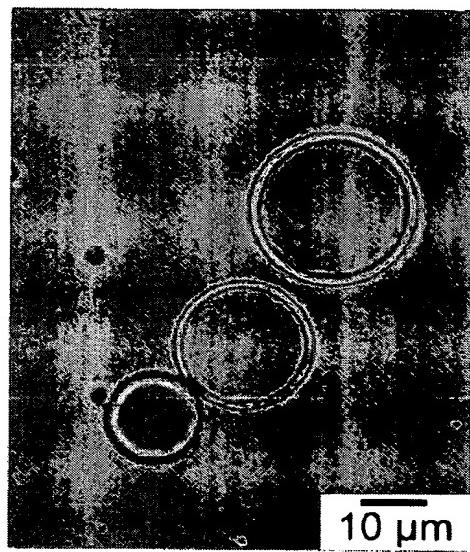
【図1】図1は、実施例1において製造された中空高分子微粒子の粒子構造を示す図面代用写真（顕微鏡写真）である。

【図2】図1は、実施例2において製造された中空高分子微粒子の粒子構造を示す図面代用写真（顕微鏡写真）である。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(74)代理人 100099911

弁理士 関 仁士

(74)代理人 100108084

弁理士 中野 瞳子

(72)発明者 大久保 政芳

兵庫県神戸市東灘区向洋町中2-1-214-122

(72)発明者 南 秀人

兵庫県神戸市北区鈴蘭台西町3-12-57-146

F ターム(参考) 4G005 AA01 AB13 BA03 BB12 BB17 DC10Y DC26Y DC34Y DC41Y DD07Z

DD08Z DD12Z DD32Z DD56Z DD58Z DE08X EA06

4J011 JB08 JB27